




TRANSPARENT POLYAMIDE ALLOY HAVING IMPACT RESISTANCE

Patent number: JP11080542
Publication date: 1999-03-26
Inventor: DALLA TORRE HANS; HEWEL MANFRED
Applicant: INVENTA AG
Classification:
- international: C08L77/06; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/02
- european: C08L77/00; C08L77/06
Application number: JP19980170045 19980617
Priority number(s): DE19971025617 19970617

Also published as:

 EP0885930 (A1)
 DE19725617 (A)
 EP0885930 (B1)

Report a data error he

Abstract of JP11080542

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polyamide alloy having improved rigidity and elongation characteristics while essentially keeping the desirable characteristics of the original polyamide and useful as a coating material, container, etc., in pharmaceutical and electric equipment field by mixing a fragile polyamide containing a monomer for forming a specific long-chain polyamide with a polyamide having impact resistance. **SOLUTION:** The objective polyamide alloy is produced by mixing (A) 30-98 wt.% of a transparent, amorphous, rigid and fragile polyamide having a glass transition point of ≥ 160 deg.C and containing ≥ 35 mol.% of a cyclic aliphatic diamine and ≤ 25 mol.% of a monomer capable of forming a 6-12C long-chain polyamide with (B) 2-70 wt.% of a transparent, amorphous and impact-resistant polyamide containing 50-80 mol.% of at least one kind of ≥ 10 C monomer containing ≥ 10 mol.% of terephthalic acid and capable of forming a long-chain polyamide having a glass transition point of < 90 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平11-80542

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 77/06

C 0 8 L 77/06

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

5/00

5/00

7/02

7/02

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-170045

(71)出願人 597143610

(22)出願日 平成10年(1998)6月17日

エムス-インヴェンタ アーゲー

スイス 8002 チューリッヒ ゼルナオシ

ユトラーセ 16

(31)優先権主張番号 1 9 7 2 5 6 1 7 . 1

(72)発明者 ハンス ダーラ トーレ

(32)優先日 1997年6月17日

スイス 7013 ドーマット エムス ヴィ

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

ア クスカス 7

(72)発明者 マンフレッド ヘヴェル

スイス 7415 ローデルス オーベルドル

フ 34A

(74)代理人 弁理士 西脇 民雄

(54)【発明の名称】 耐衝撃性を有する透明ポリアミドアロイ

(57)【要約】

【課題】本質的に元のポリアミドの所望の特性を保持したまま、特に堅さと伸び特性を向上させた新規の透明ポリアミドアロイを提供することである。

【解決手段】透明ポリアミドアロイは、少なくとも35モル%の環式脂肪族ジアミンを含有し、ガラス転移点が少なくとも150℃である重量比30～98の透明、無定形、剛体、且つ脆弱なポリアミドAと、10個を越える炭素原子と少なくとも10モル%のテレフタル酸と70℃未満のガラス転移点とを有する少なくとも40～80モル%の少なくとも一つの長鎖ポリアミド生成単量体を含有する重量比2～70の透明な、耐衝撃性を備えるポリアミドBとを混合することにより生成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも35モル%の環式脂肪族ジアミンと25モル%以下の6～12個の炭素原子長鎖ポリアミド生成単量体を含有し、ガラス転移点が少なくとも160℃である重量比30～98%の透明な、無定形の、剛性を有する、且つ脆弱なポリアミドAと、10個を超える炭素原子と少なくとも10モル%のテレフタル酸と90℃未満のガラス転移点とを有する少なくとも50～80モル%の少なくとも一つの長鎖を有するポリアミド生成単量体を含有する重量比2～70%の透明な、無定形の、且つ耐衝撃性を備えるポリアミドBとを混合することにより生成する120℃を超えるTG（ガラス転移点）を有する透明ポリアミドアロイ。

【請求項2】前記ポリアミドAの環式脂肪族ジアミンは、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-2,2-プロパン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン基、5-アミノ-1,3,3-トリメチル-シクロヘキサンメタンアミン、ビスアミノメチル-シクロヘキサン、ビスアミノメチルノルボナン、3(4),8(9)-ビスアミノメチルトリシクロ-5,2,1,0,2,6)-デカン、またはこれらのアロイの一つから選択されることを特徴とする請求項1に記載のポリアミドアロイ。

【請求項3】前記ポリアミドBは、テレフタル酸に加えて、イソフタル酸、2,6-ナフタレンカルボン酸、トリブチルイソフタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、C₃₆-ジカルボン酸、またはこれらのアロイから選択されるジカルボン酸を更に含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミドアロイ。

【請求項4】前記ポリアミドBの長鎖単量体は、w-アミノラウリン酸、ラクタム12やw-アミノラウリン酸、ドデカン二酸とドデカンジアミン、またはこれらのアロイから選択されることを特徴とする請求項1～3の少なくとも一つに記載のポリアミドアロイ。

【請求項5】前記ポリアミドBは、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-2,2-プロパン、またはこれらのアロイを含有することを特徴とする請求項1～4の少なくとも一つに記載のポリアミドアロイ。

【請求項6】鑄造物抜き取り促進剤、分離剤、紫外線と熱に対する安定剤、触媒、軟化剤、顔料、染色料、充填材、ガラス繊維と炭素繊維、鉱材等の添加剤を含有することを特徴とする請求項1～4の少なくとも一つに記載のポリアミドアロイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脆弱なポリマーに、いわゆる耐衝撃性能調節剤を作用させることにより、ポリマーの堅さ(toughness)が確実に改

善された耐衝撃性を有する透明ポリアミドアロイに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリマーが溶解状態にある場合、耐衝撃性の調節は、通常、分配（均一溶解）によって行われるが、より大きな部分の異なるポリマーや同様なより堅く脆いポリマー内では、堅くて脆くない弾性ポリマー構成成分のより微小な要素のガラス温度が低下する。その結果生じるポリマーアロイは、化学混合物またはアロイであり、元のポリマーと比較し、全く新規の特性を有する。改良された新規の特性は、高弾性に加えて、粘性、強度、硬度、熱に対する寸法安定性、クリープ（永久的な変形）が生じる傾向、化学物質に対する抵抗力、および寸法安定性等である。

【0003】第二に、オレフィン・ポリマー相等をポリアミド基質内で作用させることにより、外観と表面特性も変更することができる。通常、白色化や真珠色の構造の表面が生成される。この工程において、透明ポリアミドは、しばしば最も望まれる特性である透明性が失われる。このような耐衝撃性を有する生成物が、欧州特許（No. 00730360）や欧州特許（No. 191548）、更に一般的には、特許（No. DAS1341606）に記載されている。

【0004】ある種の堅さと透明性の変更が可能なポリマーを混合することによっても、二相の屈折率が等しいため、透明ポリアミドアロイを得ることができる。それ故、日本特許（No. 04337355）に記載のメタクリレート・ブタジエン・スチロール共重合体等のcl added-core polymers、または、重合鎖構造にそれ自体、ポリアミド12のセグメントを含有する、例えば、ポリアミド12とカプロラクトンが他のポリアミドと共に生成される所定のポリエステルアミド、または、型番PA61/6T等の無定形のポリアミドを有する反応性ポリ炭酸エステルが、耐衝撃性を有する透明ポリアミド混合物を生成する物質として知られている。

【0005】また欧州特許（No. 0628602A1）では、半結晶性の濁った不透明のアミドと無定形のポリアミドとから生成される透明ポリアミドが知られている。その結果生じるポリアミドは、同様に透明であるが、実際、堅さと延伸性、および熱に対する寸法安定性に関して、十分満足でき性質を備えていない。

【0006】更に、脆弱な透明ポリアミドの耐衝撃性を高めるためには、ポリアミド66、ポリアミド22、またはポリアミド6が、各々、無定形の共重合アミドに対するアロイ工程において付加されることが、米国特許（No. 4404317）、独国特許（No. 2642244）、または米国特許（No. 5266655）に記載されているように、例えば堅さを高める混合手段による長鎖モノマー等の付加重合手段による透明ポリアミ

ドの付加による方法や、部分的結晶ポリアミドの混合手段による透明ポリアミドのアロイ化による方法も考えられる。しかし、この手段によれば、元のポリアミドに固有の特性の多くが過度に変化したり、透明性等の所望の個々の特性の多くが失われたり、必要な純度、量、または価格にふさわしいモノマーが入手できないことがよくある。

【0007】従って、本発明の目的は、本質的に元のポリアミドの所望の特性を保持したまま、特に堅さと伸び特性が向上した新規のポリアミドアロイを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、少なくとも35モル%の環式脂肪族ジアミンと25モル%以下の6～12個の炭素原子長鎖ポリアミド生成単量体を含む、ガラス転移点が少なくとも160℃である重量比30～98%の透明な、無定形の、剛性を有する、且つ脆弱なポリアミドAと、10個を超える炭素原子と少なくとも10モル%のテレフタル酸と90℃未満のガラス転移点とを有する少なくとも50～80モル%の少なくとも一つの長鎖を有するポリアミド生成単量体を含む重量比2～70%の透明な、無定形の、且つ耐衝撃性を備えるポリアミドBとを混合することにより生成する120℃を超えるTG（ガラス転移点）を有する透明ポリアミドアロイである。

【0009】請求項2に記載の発明は、ポリアミドAの環式脂肪族ジアミンが、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン基、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサメタンアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスアミノメチルノルボナン、3(4), 8(9)-ビスアミノメチルトリシクロ-5, 2, 1, 0, 2, 6-デカン、またはこれらのアロイの一つから選択されるポリアミドアロイである。

【0010】請求項3に記載の発明は、ポリアミドBが、テレフタル酸に加えて、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンカルボン酸、トリブチルイソフタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、C₃₆-ジカルボン酸、またはこれらのアロイから選択されるジカルボン酸を更に含有するポリアミドアロイである。

【0011】請求項4に記載の発明は、ポリアミドBの長鎖単量体が、w-アミノラウリン酸、ラクタム12やw-アミノラウリン酸、ドデカン二酸とドデカンジアミン、またはこれらのアロイから選択されるポリアミドアロイである。

【0012】請求項5に記載の発明は、ポリアミドBが、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル-2, 2-プロ

パン、またはこれらのアロイを含有するポリアミドアロイである。

【0013】請求項6に記載の発明は、鋳造物抜き取り促進剤、分離剤、紫外線と熱に対する安定剤、触媒、軟化剤、顔料、染色料、充填材、ガラス繊維と炭素繊維、鉍材等の添加剤を含有するポリアミドアロイである。

【0014】

【発明の実施の形態】11個以上の炭素原子を含有するモノマーを生成する50～80mol%の長鎖ポリアミド、および、脂肪族の酸により部分的置換可能でもある脂肪族ジアミンおよび/または環式脂肪族ジアミンの結合と芳香族ジカルボン酸から生成された斬新なポリアミドの補助によって、例えば、ポリマー鎖に構成要素も含有する透明脆弱な、且つ剛性を備えるポリアミドの場合に、高い透明性を有し、非常に堅いアロイを生成する上で、大きな成功を得ている。これらは、ガラス点や強度・剛性等の元のポリアミドの所望の特性を有しており、主に、堅さと伸びの性質が向上している。これらは、アロイ化により、PA12/6Tの物質に付加されることが望ましい。アロイ化により付加されるポリアミドPA12/6Tは、少量で衝撃強度調節剤として機能し、元のポリアミドのマトリックスと全く互換可能である。

【0015】衝撃強度調節剤として機能し、ここで共重合アミドBと記述されている斬新な共重合アミドは、50～80mol%のラクタム12、ヘキサメチレンジアミン、およびテレフタル酸から生成されることが望ましい。ラクタム12の代わりに、w-アミノラウリン酸、またはドデカンジアミンとドデカン二酸を用いることも可能である。HMDの代わりに、2, 4, 4-または、各々、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン等の異性体、ドカンジアミン、または、p-や、各々、m-キシレンジアミン、4, 4'-ビスアミノメチルシクロヘキサン、PACM、MACM等の他の脂肪族やaraliphaticや環式脂肪族ジアミン等のアルキル同族体を用いることもできる。また、テレフタル酸の代わりに、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、トリメチルイソフタル酸、他の芳香族ジカルボン酸を用いることもできる。更に、セバシン酸やドデカン(二)酸等の脂肪族ジカルボン酸により50%まで置換可能である。

【0016】ここでポリアミドAと記述している比較的脆弱な、剛性を備えるポリアミドは、無定形且つ透明であり、160℃を超えるガラス転移温度を有する特徴がある。これらは、少なくとも35mol%の環式脂肪族ジアミンを付加することにより得られる。これらのアミンは、25mol%を超えるものを、6～12個の炭素原子を含有する単量体を生成するポリアミドに用いることにより変形され、先端技術として知られている。ポ

リアミドBで既述されたものを、変形することも可能である。環式脂肪族ジアミンは、ガラス点とポリアミドのモジュールを増加させると同時に、衝撃強度と切欠き棒 (notched bar) 衝撃強度堅さを減少させる。環式脂肪族ジアミンは、通常、6~20個の炭素原子を含有する。特に、少なくとも一つの5原子、6原子、7原子環と少なくとも7個の炭素原子を有する二環連鎖式を含有する環式脂肪族ジアミンが適切である。環式脂肪族ジアミンの例を以下に示す。

【0017】IPD イソフォロジアミン (5-アミノ-1, 3, 3-トリメチル-シクロヘキサンメタンアミン)

BAMC ビス (アミノメチル-) シクロヘキサン

NBDA ビス (アミノメチル-) ビシクロ [2, 2, 1]ヘプタン

PACM 4, 4'-ジアミノ-シクロヘキシルメタン

MACM 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン

PACP 4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-2, 2-プロパン

BN ビス-アミノメチルノルボナン

TCD 3 (4), 8 (9)-ビス-アミノメチル-トリシクロ-5, 2, 1, 0, 2, 6-デカン

環式脂肪族ジアミンは、芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸と結合される。特に、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン酸および/またはドデカン二酸が適切である。脂肪族二酸の場合には、低水分吸収性と既に基本的に十分な堅さを備えるポリアミドになるので、9個以上の炭素原子を有する長鎖ジカルボン酸が特に望ましい。

【0018】適用目的として、無定形で透明なポリアミドが、ポリアミドBだけでなくポリアミドAとも付加されていることが重要である。それ故、ポリアミドAやBの生成中に、各々、元の個別の混合物が、結晶の、または、各々、半結晶で不透明な生成物が生じない濃度で用いられていることを確かめることが必要である。従って、ポリアミドBは、10個を超える炭素原子と少なくとも10mole%のテレフタル酸を含有するモノマーを生成する50~80mole%の長鎖ポリアミド、および10mole%のヘキサメチルジアミンおよび/またはアルキルの代用としてのHMD、および環式脂肪族ジアミンから構成されることが望ましい。

【0019】本発明によれば、透明な、且つ堅いポリマーアロイは、粒状形態における混合工程の前に、若しくは、混合工程中に、一方の成分を一投薬分量、他方の成分に付加することにより、二つのポリアミド混合手段で、重量比が98~30%の脆弱なポリアミドAと重量比が2~70%の共重合ポリアミドBの混合により生成

される。この制御付加は、コンベヤーの溝やベルトにより、若しくは、混合機械の所望の溶解域内に計量容器から直接に行う。溶解物質の接近混合により、成分AとBの相は互いに溶解し、溶解温度が過度に高くない限り、積み木形状の相構造の分子鎖が生成され、その結果、アミド化工程に変化が生じる。混合温度は、260~290度程度であることが望ましい。

【0020】それ故、本発明によって得られる淡色且つ透明なアロイは、十分な堅さ、大きな剛性、熱に対する寸法安定性、および高い耐溶液という点で優れており、医薬品、衛生品、化粧品、スポーツや行楽活動道具、家庭・台所用品、電気機器分野の被覆材、容器類等、多方面に渡って用いることができる。

【0021】本発明による透明で、堅いポリアミドアロイを、下記の例を用いて、更に詳しく説明する。

【0022】例1

0.5%のm-クレゾールの溶液粘性が1.45、ガラス点 (a glasspoint) が205℃、衝撃抵抗 (DIN 53453 at 23°/dry) が45kJ/m²、切欠き棒試験 (notched bar test) の衝撃抵抗 (DIN 53453 at 23° dry) が2.8kJ/m²、および弾性モジュール (DIN 53457 at 23° dry) が2500N/mm²である18mole%のラウリンラクタム、41mole%の3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン、および41mole%のイソフタル酸から生成される共重合アミドは、60mole%のラウリンラクタム、20mole%のヘキサメチレンジアミン、および20mole%のテレフタル酸から重合縮合された重量比10%の共重合アミド (PA 12/6T) に混合され、0.5%のm-クレゾールの溶液粘性が1.8、ガラス点が62℃、衝撃強度がOB、ノッチバー試験の衝撃強度が9kJ/m²、および弾性モジュールが1850N/mm²であり、285℃でWerner Pfleiderer zskタイプの成型器内で混合された。その結果、ポリマーの混合物は、乾燥後、淡色、且つ透明であり、引張り試験サンプルを用いて測定された特性は、次のようである：ガラス点185℃、衝撃強度 (DIN 53453) 80%OB-20% 85kJ/m² (23°/dry)、ノッチバー試験衝撃強度 (DIN 52453) ; (23°/dry) 4.8kJ/m²、弾性モジュール (DIN 53457, 23°/dry) 2420N/mm²。

【0023】例2

例1と同じ成型器 (Werner Pfleiderer zsk 30) で、重量比80%の無定形の共重合アミド (PA 12/MACMI) と重量比20%の共重合アミド (CoPA 12/6T/61) から構成される粒状混合物は、280℃で混合された。無定形の共重合ア

ミド (PA12/MACMI) は、20mole%のラクタム12と、40mole%の3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンと、40mole%のイソフタル酸とから重合縮合され、溶液粘性 (0.5%のm-クレゾール) が1.43、ガラス点196℃、衝撃抵抗 (DIN53453: at 23°/dry of 60%OB and 40%) 66kJ/m²、ノッチバー試験の衝撃抵抗 (DIN 53453: at 23°) 1.6kJ/m²、および弾性モジュール (DIN53457) 2410N/mm² (23°/dry) であった。80mole%のラクタム12と、10mole%のテレフタル酸とイソフタル酸の1:1の混合物とから生成されたCoPA12/6T/61は、以下に示す性質を有する: ガラス点36℃、溶液粘性 (μ_{rel}) 1.93 (0.5%のm-クレゾール)、衝撃強度 (DIN 53453) OB-(23°/dry)、ノッチバー試験衝撃強度 (DIN 52453) 20%OB-80% 26kJ/m² (23°/dry)、弾性モジュール (DIN 53457, 23°/dry) 1070N/mm²。生成される透明な淡色アロイは、乾燥後に試験バーで測定されたガラス点は164℃、衝撃強度 (DIN53453) 40%OB-60% 80kJ/m² (23°/dry)、ノッチバー試験衝撃抵抗 (DIN53453) 7.2kJ/m² (23°/dry)、弾性モジュール (DIN53457) 2290N/mm² (23°/dry)。

【0024】例3

上記のように、以下に示す二つのポリアミドが成型器内で混合され、混合された: ドデカン二酸と3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとから生成され、溶液粘性 (0.5%のm-クレゾール) が1.61であり、ガラス点158.3℃、衝撃抵

抗 (DIN53453) OB (23°/dry)、ノッチバー試験衝撃抵抗 (DIN53453, 23° dry) 5.68kJ/m²、および弾性モジュール (DIN53457, 23° dry) 1525N/mm²の性質を有する90%のポリアミドと、75mole%のラクタム12と、12.5mole%のヘキサメチレンジアミンと、12.5mole%のテレフタル酸とから生成され、溶液粘性 (0.5%のm-クレゾール) が1.84であり、ガラス点43.5℃、衝撃抵抗 (DIN53453) OB (23°/dry)、ノッチバー試験衝撃抵抗 (DIN53453) 16kJ/m² (23°/dry)、および弾性モジュール (DIN53457) 1550N/mm² (23°/dry) の性質を有する重量比10%の共重合アミド12/6T。

【0025】粒状で、乾燥している混合物は、透明度が高い。試験バーで測定された値は: ガラス点143℃、割れ目が発生しない衝撃強度とノッチバー試験衝撃強度 (DIN53453) 8.2J/m²、および弾性モジュール (DIN53457) 1550N/mm²。

【0026】完全なミルク白色を示し、また不透明であり、耐衝撃性を有する。この混合物は以下の性質を有する: ガラス点140℃、歪み応力54N/m²、伸び率 (elongation at tear) 93%、弾性モジュール1000N/mm²、およびノッチバー試験衝撃強度38.6kJ/m²。

【0027】(従って、混合物はもはや透明ではなく、白色なので、歪み応力と弾性モジュールの著しい低下を来した。)

【0028】

【発明の効果】本発明に係わる透明ポリアミドアロイは、以上説明したように構成されているので、本質的に元のポリアミドの所望の特性を保持したまま、特に、堅さと伸び特性が向上する。